

BEST AVAILABLE COPY PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-050348

(43)Date of publication of application : 20.02.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/16

H01M 4/04

H01M 4/68

(21)Application number : 08-221880

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1996

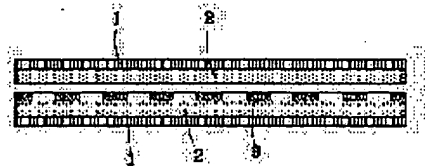
(72)Inventor : MIYAZAKI YUICHI
MIYANOWAKI SHIN
SATO KOJI
SHINDO TADAFUMI
UMEDA KAZUO

(54) ELECTRODE PLATE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode plate with separator, capable of preventing the coming off of an active material, sharply reacting with the overheating of a battery to prevent fire or explosion of the battery by previously sticking a separator to an electrode plate different from the conventional method in which a separator film is interposed between positive and negative plates.

SOLUTION: An electrode plate is prepared in such a way that an electrode-coating solution, comprising an active material and a binder is applied to a current collector 1, dried to obtain an electrode plate (2: an active material layer), and a porous separator 3 is formed on the electrode plate in a coating process, laminating process, or transferring process. As the separator material, thermoplastic resin and wax are listed, but wax is preferable, because the wax sharply react with heat to melt. The melting point of these materials is about 40-160° C. The separator is manufactured from a material melting by heat in a film-forming process or a pore-forming process.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-50348

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
2/16			2/16	P
4/04			4/04	A
4/68			4/68	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-221880

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月6日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 宮崎 祐一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 宮之脇 伸

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 佐藤 康志

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液2次電池用電極板及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 セパレータを有する電極板の製造において、活物質粉末の脱落がなく、しかもセパレータが電極板に密着しており、電池の過熱に鋭敏に反応して、電池の発火や爆発を生じないセパレータ付き電極板を提供すること。

【解決手段】 活物質と結着剤からなる電極塗工液を集電体上に塗布及び乾燥して得られた電極板上に、塗工方法、ラミネート方法又は転写方法により多孔質セパレータを形成することを特徴とするセパレータ付きリチウムイオン2次電池用電極板及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質と結着剤からなる電極塗工液を集電体上に塗布及び乾燥して得られた電極板上に、塗工方法、ラミネート方法又は転写方法により多孔質セパレータを形成することを特徴とするセパレータ付きリチウムイオン2次電池用電極板の製造方法。

【請求項2】 セパレータを、熱時溶融する材料から成膜及び多孔質化する請求項1に記載の2次電池用電極板の製造方法。

【請求項3】 熱時溶融する材料の融点が、40～160℃である請求項2に記載の2次電池用電極板の製造方法。

【請求項4】 熱時溶融する材料を加熱溶融し、電極板上に塗布してセパレータを成膜及び多孔質化する請求項2に記載の2次電池用電極板の製造方法。

【請求項5】 熱時溶融する材料を溶剤に溶解又は分散し、該溶液又は分散液を電極板上に塗布してセパレータを成膜及び多孔質化する請求項2に記載の2次電池用電極板の製造方法。

【請求項6】 熱時溶融する材料が、ワックス類である請求項2に記載の2次電池用電極板の製造方法。

【請求項7】 熱時溶融する材料を、電極板面に印刷又は転写により網点状に形成する請求項1に記載の2次電池用電極板の製造方法。

【請求項8】 集電体にアルミニウム箔又は銅箔を用いる請求項1に記載の非水電解液2次電池用電極板の製造方法。

【請求項9】 請求項1～8に記載の方法で形成されたことを特徴とする非水電解液2次電池用電極板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば、リチウムイオン2次電池で代表される非水電解液2次電池用電極板に関し、更に詳しくは、結着剤と活物質からなる電極塗工液を集電体上に塗布及び乾燥した後、得られる正極及び負極の電極板の間に、短絡防止用のセパレータを塗工方法等により形成する非水電解液2次電池用電極板及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器、通信機器の小型化、軽量化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として用いられる2次電池に対しても同様な要求が強く、高エネルギー密度、高電圧を有するリチウムイオン2次電池を代表とする非水電解液2次電池がアルカリ蓄電池に代わり提案されている。又、二次電池の性能に大きく影響を及ぼす電極板に関しては、充放電サイクル寿命を延長させるために、又、高エネルギー密度化のために薄膜大面積化を図ることが提案されている。

【0003】 従来のアルカリ蓄電池の電圧は1.5V程度であったが、リチウム電池では4V以上の電圧が得ら

れ、水の電気分解電圧以上であるために水を電解液に使用することは不可能である。そのために、有機物を電解液に用いることが必要となる。有機物を電解液に用いると、電池が発火する危険性が高く、そのための安全対策も重要となる。

【0004】 以上のように、電池の電圧及び容量が増加すると電池の安全性、例えば、2次電池特有の充放電中に過熱や爆発が生じない、電池が破壊されても爆発しないこと等の性能が必要になってくる。充放電を制御するユニットを電池に組み込むことは勿論のことであるが、電池内部の圧力が増加しても、圧力を減少させる圧力調節弁や電池が過熱したときだけ、リチウムイオンが移動するセパレータの孔を塞ぐ機能を有する電池セパレータが必要である。

【0005】 従来の上記セパレータは微細な孔のあいたポリエチレンやポリプロピレンのフィルム又は両樹脂の積層体フィルムから形成されており、それを正極板と負極板間に挟んでおり、電池内部が過熱されると、セパレータに設けられた孔が溶融して孔が閉塞されことになる。セパレータを正極板と負極板間に挟む際に、電極板とセパレータが緊密に接触しているところは、電極板の過熱に対しセパレータは敏感に反応し、溶融して孔を閉塞することになるので、セパレータと電極板とが緊密に接触していることが必要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、セパレータと電極板との間に少しでも隙間がある場合には、電極板の過熱をセパレータが感ずることができず、セパレータが敏感に溶融することが不可能になってしまう。従ってセパレータが溶融する能力を有していても、セパレータが電極板から離れている場合には電極板の異常を感知することが不可能になり、電池として安全とはいえない。又、従来のセパレータの場合には前記の如き構成であることから、セパレータの孔径や空孔率の制御が困難であり、要求される電池に応じた最適なセパレータを用意することができない。

【0007】 又、電極板は結着剤と活物質から形成されており、電池の容量を考慮した場合、結着剤の配合比が少ない方がよい。しかしながら、負極板では、一般的に活物質として炭素粉末を用いており、結着材の使用量が少ないのでこの炭素粉末が集電体から剥離或いは脱落する可能性がある。特に負極板用塗工液を集電体に塗工後、次の工程（例えば、電極板のスリットやプレス等の後加工）に移動する際に炭素質粉末が活物質層から脱落する危険性があり、電極板製造における歩留まりの低下が懸念される。従って、本発明の目的は、セパレータ付き電極板の製造において、活物質粉末の脱落がなく、しかも孔径や空孔率が自由に変更できるセパレータが電極板全面に均一に密着しており、電池の過熱に鋭敏に反応して、電池の発火や爆発を生じないセパレータ付き電極

板を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、活物質と結着剤からなる電極塗工液を集電体上に塗布及び乾燥して得られた電極板上に、塗工方法、ラミネート方法又は転写方法により多孔質セパレータを形成することを特徴とするセパレータ付きリチウムイオン2次電池用電極板の製造方法、及び該方法によって得られた非水電解液2次電池用電極板である。

【0009】本発明によれば、正・負の電極板間にセパレータフィルムを挟むのではなく、正極板面及び/又は負極板面そのものに、予めセパレータが密着形成されているために、これらの電極板そのものを貼り合わせることで、電極板とセパレータとの間に隙間が発生せず、セパレータが電池の過熱を鋭敏に感知することが可能となる。又、電極板にセパレータが貼り合わせてあるために、集電体からの活物質粉末の脱落を防止することが可能であることから、脱落した粉末が電極板間に挟まったりすることが無く、電池作製の歩留まりが向上する。

【0010】更に、丸形や角形の電池を作製する際に、従来技術では、電極板の間にセパレータを挟み、所望の形状に巻く工程があるが、本発明のセパレータ付き電極板はセパレータを挟み込む工程が不要となる利点がある。又、セパレータの孔の大きさ、孔のパターンを自由に設計することが可能であるので、特定の電池に最適のセパレータ付き電極板とすることが出来る。又、塗工によりセパレータを形成することにより、セパレータの厚みを自由に変更することが可能である。更にセパレータに用いるワックス等の材料を変更することによりセパレータの融点を自由に変更することが可能であるといった種々の利点がある。

【0011】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。本発明の製造方法における工程は以下の工程に分けられる。先ず、集電体上に電極として機能する活物質層を形成するための塗工液を作製する。該塗工液は、結着剤と活物質とを分散媒体中に分散して作製する。

【0012】本発明において、非水電解液2次電池とは、リチウム系2次電池で代表される。即ち、その正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム酸化物、 TiS_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 等のカルコゲン化合物のうち、一種或いは複数種を組み合わせて用いられる。負極活物質としては、例えば、リチウム、リチウム合金或いは、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料が好んで用いられる。特に、 LiCoO_2 を正極活物質として、炭素質材料を負極活物質として用いる

ことにより、4ボルト程度の高い放電電圧を有する電池が得られる。本発明における電極板は、上記の粉末状活物質と、バインダー（結着剤）及び適当な分散媒を用いて混練或いは分散し、活物質塗工液を調整し、それを、アルミニウム、銅等の金属箔集電体に塗工して形成される。

【0013】そのバインダー（結着剤）として、例えば、熱可塑性樹脂、例えば、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂等の内から任意に選択することができる。又、反応性官能基を導入した化合物（アクリレートモノマー又はオリゴマー）を同時に混入させることも可能である。又、アクリレートオリゴマー単独、オリゴマーとモノマーの混合系等も利用することができる。

【0014】活物質塗工液の調製は、粒子状バインダーと粉末状活物質、トルエン等の有機溶媒からなる分散剤、必要に応じて導電材を混合した組成物を、従来公知であるホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、ロールミル等の分散方法を用いて混合分散させて行うことができる。このようにして調製された活物質塗工液を金属箔集電体上に塗工し、乾燥厚みで10～200 μm 、好ましくは50～170 μm の範囲で塗布する。

【0015】該塗工液の集電体上に塗工する塗工方式としては、例えば、グラビア、グラビアリバース、ダイコート、スライドコート等の方式が挙げられ、適当な方式を採用して塗工液を集電体面に塗工する。その後、塗工液から分散媒体を除去する乾燥工程を経て電極板を作製する。

【0016】電極板の活物質層の密度を上昇させ、且つ活物質層の均質性を上昇させるために、金属ロール、加熱ロール、シートプレス機等を用いて、プレス処理を施すことによって本願発明の電極板を得ることも好ましい。プレス条件は500 kg/cm^2 では塗膜の均一性が得られにくく、又、7,500 kg/cm^2 では集電体基材を含めて電極板自体が破損してしまう。上記のプレス処理後或いはプレス処理前に、電極板上にセパレータとなる塗工液を塗布するか、予めフィルム状に形成されているセパレータフィルムをラミネートするか或いはセパレータを形成する材料からなる層を印刷又は転写し、本発明のセパレータ付き電極板が得られる。

【0017】本発明においてセパレータとして使用する材料は、先ず熱溶解性であること及び電池の電解液に溶解しないことが必要であり、更に電池の過熱によって溶解し、該溶解によって電池内におけるリチウムイオンの移動をシャットアウトする機能を有する必要がある。従って融点が電池の安全性の指標となるので使用する材料の融点が重要な要素である。

【0018】セパレータ材料として好適な材料として

は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、それらの共重合体、マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレンワックス又はそれらの混合物等の合成ワックス、カルナバワックス等の天然ワックス或いはそれらの誘導体又はそれらの混合物が挙げられる。

〔00019〕これらの材料の中では、ワックス類が熱に対して鋭敏に反応して溶融するので本発明の目的に特に適している。これらの材料の融点は約40〜160℃、好ましくは80〜140℃の範囲であり、最終的に得られる電池を使用する機器の種類によって最適の温度を選択する。融点が低過ぎると充電時等又は高温雰囲気（例えば、夏季における自動車内等）に放置した場合にセパレータが溶融してその機能を失う等の点で不十分であり、一方、融点が高過ぎると、電池に異常が発生してもセパレータが溶融せず、セパレータとして機能しない等の点で望ましくない。尚、上記材料の融点は、電池を使用する機器に応じて最適の融点の材料を選択するのは当然であり、又、融点範囲がシャープな材料、例えば、ワックス類が好ましい。

〔00020〕電極板上にセパレータを形成する方法としては、上記の如きセパレータ材料の熔融液、溶液又は分散液を調整して該液を電極板面に塗工し、成膜後多孔質化するする方法、上記セパレータ材料から予めフィルムを形成し、これを電極板面にラミネートし、多孔質化する方法、或いは上記フィルムを離型紙等の基材面に形成し、これを電極板面に網点状に転写する方法、前記熔融液、溶液又は分散液を印刷方法によって網点状に印刷する方法等が挙げられるが、セパレータと電極板面との密着性を考慮すれば、ワックスの熔融液を塗工し、多孔質化する方法が最も簡便であり好適である。尚、セパレータの形成は前記活物質層のプレスの前後のいずれでもよく、特に限定されない。上記形成されるセパレータの厚みは通常約10〜50μmであり、好ましくは約15〜35μmの範囲である。

〔00021〕尚、従来は、正極、負極及びセパレータをそれぞれ別個に作製し、これらの3枚のシートに張力をかけて、巻き芯に共巻きして電池を作製しており、セパレータにはある程度の強度（引っ張り強度）が要求されるので、セパレータの厚みを薄くすることが困難であり、従来ではセパレータの厚みは25〜50μm程度が限界であった。しかしながら、本発明では、正極及び／又は負極自体にセパレータが固定されているために、セパレータそれ自体の機械的強度は正極又は負極の集電体によって補われており、本発明ではセパレータの厚みを15〜35μm程度の厚みとしてもショートの問題が発生せず、その厚みの減少分だけ電池性能を向上させるこ

とができる。

〔00022〕上記の如く形成されたセパレータにはリチウムイオンの移動に必要な孔を設けるために多孔質化することが必要であって、多孔質化する方法としては、例えば、下記の如き方法が挙げられる。

（1）感熱ヘッドやフラッシュ露光等を用いセパレータに孔をあけ、多孔質化する方法、（2）溶融転写方式を用い、フィルム上にセパレータとなるワックス層を形成した後、感熱ヘッド若しくはレーザー光により、フィルム側からワックス層を電極板面に網点状に溶融転写させて多孔質層とする方法、（3）スクリーン印刷にて熱溶融性材料を電極板面に網点状に印刷して多孔質層とする方法、（4）グラビアロールを用いて熱溶融性材料を電極板面に網点状に印刷して多孔質層とする方法、等が挙げられるが、本発明は上記例示の方法に限定されない。

〔00023〕以上の如き方法で形成される多孔質セパレータは、充電及び放電の際に生じるリチウムイオンの透過が可能であることが必要であって、孔のサイズとしては約0.01〜10程度が好適であり、空孔率はセパレータの約30〜50%程度が好ましい。空孔率が少なすぎると充電が困難になる等の問題があり、又、空孔率が大きすぎると、リチウムイオンが自由に移動してしまい自己放電が生じる等の問題がある。以上の如きセパレータ付き電極板を用いて電池の組立てる工程に移る前に、電極板活物質塗膜中の水分を除去するために、電極板について更に加熱処理や減圧処理等を行うことが好ましい。

〔00024〕以上の如くして形成される本発明のセパレータ付き電極板の概念図を図1及び図2に示す。図1は、例えば、実施例1の方法によって形成された電極板の断面図であり、集電体1の表面に活物質層2が形成され、更にその表面にセパレータ3が形成されている。この電極板が負極である場合、その表面に正極を貼り合わせることで電池作製の工程が行われる。図2に示す例は、正極板及び負極板の両方にセパレータを形成し、それぞれのセパレータを対向させて貼り合わせた状態を図解的に示している。図示のように上下のセパレータの孔のパターンや孔の位置をずらすことにより、正極及び負極間においてイオンが移動する経路が直線的ではなく、針状金属リチウムの生成によるショートの発生を防止することができる。以上の如きセパレータ付き電極板を用いて2次電池を作製する方法自体は従来技術と同様であってもよく、電池の作製に用いるの電解液としては、溶質のリチウム塩を有機溶媒に溶かした非水電解液が用いられる。

〔00025〕上記有機溶媒には、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等があり、例えば、環状エステル類としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ビニレンカーボネート、2-メチル-γ-ブチロラクトン、

レス処理を行い、電極板とした。負極板は実施例1で用いた塗工液を用い、実施例1と同様の方法により作製し、プレス処理も同様に行った。以上の方法により得られた正・負の電極板上に、三菱化成工業（株）製のワックス ダイヤカルナ30Lを溶融及び塗工した。塗工後の乾燥膜厚は10 μ mであった。以下実施例1と同様の方法により、サーマルヘッドを用いて平均10 μ mの孔をあけた。セパレータの空孔率は約50%であった。

【0034】実施例4

実施例1で用いた電極板を用い、予め8 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）に実施例1で用いたワックス溶融液を塗工した後、PETフィルムのワックスが塗工していない反対側からサーマルヘッドを用いワックスを電極板上に溶融及び転写させた。電極板上に形成されたセパレータの厚みは10 μ mであった。セパレータの空孔率は約40%であった。

【0035】実施例5

融点110℃のポリエチレンワックス（サンワックス 1600R、三洋化成工業（株）製）を溶融させた融解液を、実施例1に用いた正・負極板にグラビア印刷方式により塗布した。グラビア印刷版は格子状の版を用い、m2.0線、100.0 μ mであった。このようにして格子状のパターンが電極上に印刷されたセパレータ付き電極板を作成した。セパレータの空孔率は約40%であった。

【0036】比較例1

*

	1サイクル時容量	100サイクル時容量	容量維持率(%)
実施例1	95	91	96
実施例2	93	90	97
実施例3	89	85	96
実施例4	91	87	96
実施例5	90	86	96
比較例1	100	96	96

【0040】比較例1の1サイクル目放電容量を100とした。実施例1、実施例2及び実施例3の電池においては比較例1と比較して、1サイクル目及び100サイクル目の放電容量は若干劣るものの、2次電池として充分使用できる性能を有しており、容量維持率については同レベルである。又、塗工して得られたセパレータでも、短絡を起こすことなく、電池としての機能を有することが可能であった。

【0041】電池の安全性評価

電池の温度が上昇しても、セパレータが溶融し、リチウムの移動を押さえることが可能となる。そのために電池の温度に対し、電池の容量変化を求めた。電池の容量が温度の上昇に伴い減少し、且つある一定温度で電池としての能力が無くなれば、セパレータとしての安全性を示したものと考えることができる。一度充電した後、電池

*実施例1に用いた正極活物質を用い、実施例1と同様の正・負の電極板を用い、セパレータは以下のものを用いた。セパレータとして、3次元空孔構造を有するポリオレフィン系セパレータ（ヘキスト製ポリエチレンセパレータ 25 μ m、融点は120℃）を用い、正・負の電極板間に挟み込んでセパレータ付き電極板とした。

【0037】電池の作製

実施例1～5及び比較例1で作製したセパレータ付き電極板を、負極端子を兼ねる有底円筒状のステンレス容器内に挿入し、AAサイズで定容量500mAhの電池を組み立てた。この電池に、EC（エチレンカーボネート）：PC（プロピレンカーボネート）：DMC（ジメトキシエタン）を体積比1：1：2で全量1リットルになるように調整した混合溶媒に、支持塩として1モルのLiPF₆を溶解したものを電解液として注入した。

【0038】電池測定には25℃の温度で各10セルずつ、充放電測定装置を用い、最大充放電電流0.2CmAの電流値で、先ず充電方向から、電池電圧が4.1Vになるまで充電し、10分間の休止の後、以下同一電流で、2.75Vになるまで放電し、10分間の休止の後、以下、同一条件で、100サイクル充放電を繰り返し、充放電特性を測定した。結果を下記表1に示す。

【0039】

【表1】充放電測定結果（放電特性）

の温度を上昇させながら、放電容量を求め、放電容量が無くなった温度を表に示す。結果を下記表2に示す。

【0042】

【表2】

	温度(℃) * 1
実施例1	115℃
実施例2	180℃
実施例3	90℃
実施例4	115℃
実施例5	112℃
比較例1	130℃

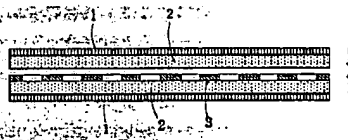
* 1：放電容量が0になった温度

以上の通り、電極板上に塗布してセバレータを形成する電極板を用いることにより、従来のセバレータの問題であったセバレータとの巻き付け、電極板からの活物質の脱落が無く、且つ電池としての安全性も持ち合わせた電池とすることが可能であった。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、セバレータ付き電極板の製造において、活物質粉末の脱落がなく、しかもセバレータが電極板全面に均一に密着しており、電池の過熱に鋭敏に反応して、電池の発火や爆発を生じないセバレータ

【図1】



* ータ付き電極板を提供することができる。

【0044】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電極板の断面を説明する図。

【図2】 本発明の電極板の断面を説明する図。

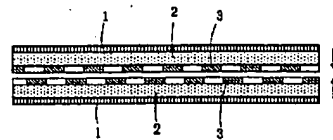
【符号の説明】

1：集電体

2：活物質層

3：セバレータ

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 進藤 忠文
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 梅田 和夫
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内